

13.10.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

JP04/14957

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   1 月 1 3 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 0 5 9 2 7  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 0 0 5 9 2 7 ]

出   願   人            新日本石油株式会社  
Applicant(s):

REC'D 02 DEC 2004

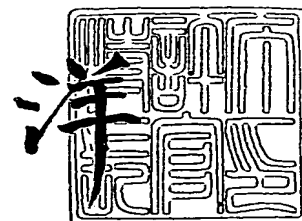
WIPO            PCT

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 1 月 1 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 04-0055NMY  
【提出日】 平成16年 1月13日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01S 3/16  
G02F 1/137

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都目黒区大岡山 2-12-1 東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻  
【氏名】 竹添 秀男

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都目黒区大岡山 2-12-1 東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻  
【氏名】 渡辺 順次

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都目黒区大岡山 2-12-1 東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻  
【氏名】 ソン ミョンフン

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都目黒区大岡山 2-12-1 東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻  
【氏名】 パク ビョンジュ

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都目黒区大岡山 2-12-1 東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻  
【氏名】 シン キチョル

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社内  
【氏名】 豊岡 武裕

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社内  
【氏名】 西村 涼

【特許出願人】  
【識別番号】 000004444  
【氏名又は名称】 新日本石油株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100088155  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 長谷川 芳樹

【選任した代理人】  
【識別番号】 100092657  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 寺崎 史朗

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2003-352809  
【出願日】 平成15年10月10日

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 014708  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	特許請求の範囲	1
【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【包括委任状番号】	0107323	

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

コレステリック液晶を含む第 1 コレステリック液晶層と、  
前記第 1 コレステリック液晶層に対向配置され、コレステリック液晶を含む第 2 コレステリック液晶層と、

前記第 1 コレステリック液晶層と前記第 2 コレステリック液晶層との間に設けられ、  
光励起により蛍光を発する色素を含む欠陥層とを備えており、

前記コレステリック液晶における選択反射波長帯域と前記色素から発せられる蛍光の発  
光帯とが少なくとも一部の波長領域において重なり合っており、

前記第 1 コレステリック液晶層及び前記第 2 コレステリック液晶層に含まれるコレステ  
リック液晶のらせんの巻き方向が同一であり、

前記色素の遷移モーメントが前記第 1 コレステリック液晶層および前記第 2 コレステリ  
ック液晶層の表面に対して平行に配向している、  
ことを特徴とするレーザ発振素子。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】レーザ発振素子

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、コレステリック液晶を用いたレーザ発振素子に関する。

## 【背景技術】

【0002】

コレステリック液晶は特定の波長の光を選択的に反射する性質を有しており、特に、コレステリック液晶のらせんの巻きと同じ回転方向の円偏光を選択的に反射し、反対巻きの円偏光を透過させる。

【0003】

このようなコレステリック液晶については、従来より、選択反射波長帯域のエッジ部分においてレーザ発振が起こることが報告されている（例えば非特許文献1参照）。

【0004】

最近では、レーザ発振の低しきい値化のためには選択反射波長帯域の内側の波長でレーザ発振を起こさせるべきとの提案がなされたことから、このようなレーザ発振を起こさせるレーザ発振素子に関して種々の研究が行われるようになってきている。このようなレーザ発振素子として、例えば色素を含む2つのコレステリック液晶フィルムを、方位角をずらした状態で重ね合わせるようにしたものが知られている（例えば非特許文献2参照）。

【非特許文献1】コップ (Kopp)、外4名、「コレステリック液晶におけるフォトリソグラフィックストップバンド端における低しきい値レーズング (Low-threshold lasing at the edge of a photonic stop band in cholesteric liquid crystals)」、オプティクスレター (Optics Letter)、米国、1998年、第23巻、p. 1707-1709

【非特許文献2】尾崎、外3名、「コレステリック液晶のストップバンド内における欠陥モードとレーザ発振」、電気材料技術雑誌、2002年、第11巻、第2号、p. 165-167

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、前述した非特許文献2に記載のレーザ発振素子においては、選択反射帯域内の波長においてレーザ発振を起こさせることができるものの、ある程度のレーザ光強度を得るためにはレーザ発振素子の厚さを十分に大きくする必要があった。すなわち、従来のレーザ発振素子においては、レーザ発振を高効率で起こさせることができなかった。

【0006】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、レーザ発振を高効率で起こさせることができるレーザ発振素子を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者等は、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、欠陥層において色素の遷移モーメントをコレステリック液晶層の表面に対し平行に配向することで、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

即ち本発明のレーザ発振素子は、コレステリック液晶を含む第1コレステリック液晶層と、前記第1コレステリック液晶層に対向配置され、コレステリック液晶を含む第2コレステリック液晶層と、前記第1コレステリック液晶層と前記第2コレステリック液晶層との間に設けられ、光励起により蛍光を発する色素を含む欠陥層とを備えており、前記コレステリック液晶における選択反射波長帯域と前記色素から発せられる蛍光の発光帯とが少なくとも一部の波長領域において重なり合っており、前記第1コレステリック液晶層及び前記第2コレステリック液晶層に含まれるコレステリック液晶のらせんの巻き方向が同一

であり、前記色素の遷移モーメントが前記第1コレステリック液晶層および前記第2コレステリック液晶層の表面に対して平行に配向していることを特徴とする。

#### 【0009】

このレーザ発振素子においてレーザ発振を起こさせる場合、色素の励起光として、第1および第2コレステリック液晶層における選択反射波長帯域より短波長の光が用いられる。本発明のレーザ発振素子によれば、色素の励起光が例えば第1コレステリック液晶層に入射される。すると、励起光は、第1コレステリック液晶層を透過して欠陥層に入射され、色素を励起して蛍光発光を起こさせ、レーザ発振を起こすことが可能となる。このとき、レーザ発振素子は、レーザ発振を高効率で起こすことが可能となる。また、連続レーザ発振を起こすことも可能となる。

#### 【0010】

ここで、レーザ発振が高効率で起こるのは、欠陥層で、色素の遷移モーメントが第1コレステリック液晶層および第2コレステリック液晶層の表面に対し平行に配向していることにより、色素の吸収効率及び蛍光の取出し効率が十分に高くなるためではないかと考えられる。

#### 【0011】

なお、本発明において、遷移モーメントの配向方向および配向度は、例えば、方位角方向に回転する直線偏光に対する吸光度の方位角依存性を測定すること等により知ることが出来る。

#### 【発明の効果】

#### 【0012】

本発明のレーザ発振素子によれば、欠陥層で、色素の遷移モーメントが第1コレステリック液晶層および第2コレステリック液晶層の表面に対し平行に配向していることにより、レーザ発振を高効率で起こさせることが可能となる。また、連続レーザ発振を起こすことも可能となる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0013】

以下、添付図面を参照して本発明の実施形態について詳細に説明する。

#### 【0014】

(レーザ発振素子)

図1は、本発明のレーザ発振素子の一実施形態を概略的に示す断面図である。図1に示すように、レーザ発振素子1は、コレステリック液晶層(第1コレステリック液晶層)2と、コレステリック液晶層(第2コレステリック液晶層)3とを備えており、これらは互いに対向して配置されている。コレステリック液晶層2, 3の間には欠陥層4が設けられている。

#### 【0015】

なお、コレステリック液晶層2上には欠陥層4の反対側に、透明な配向基板7が設けられ、コレステリック液晶層3上には欠陥層4の反対側に、透明な配向基板8が設けられている。

#### 【0016】

欠陥層4は、異方性媒質から構成されている。異方性媒質としては、色素5およびネマチック液晶6を含むものが用いられる。ここで、色素5とは、光励起により蛍光を発することが可能なものであって、異方性を有するものを言う。色素5の具体例については後述する。

#### 【0017】

欠陥層4においては、ネマチック液晶6のダイレクタ及び色素5の遷移モーメントが互いに平行に配向しており、さらに色素5の遷移モーメントが、コレステリック液晶層2, 3の表面に対し平行な方向に配向している。

#### 【0018】

コレステリック液晶層2は、コレステリック液晶を含んでおり、コレステリック液晶は

らせん構造に起因して特定波長帯域の光を選択的に反射することが可能となっている。このコレステリック液晶としては、色素 5 から発せられる蛍光の発光帯と少なくとも一部の波長領域において重なり合う選択波長帯域を有するものが用いられる。ここで、コレステリック液晶としては、十分な光強度のレーザ発振を起こす観点からは、蛍光発光帯の発光ピークにおける波長を選択反射波長帯域内に含むものが好ましい。本実施形態では、コレステリック液晶のらせんの巻き方向は左となっている。すなわち、コレステリック液晶のらせんは左巻きである。なお、コレステリック液晶の具体例については後述する。

#### 【0019】

コレステリック液晶層 3 は、コレステリック液晶層 2 のコレステリック液晶と同一のコレステリック液晶を含んでいる。従って、本実施形態では、コレステリック液晶層 3 のコレステリック液晶のらせんの巻き方向も左となっている。従って、コレステリック液晶層 2 とコレステリック液晶層 3 のコレステリック液晶のらせんの巻き方向は同一となっている。従って、コレステリック液晶層 2 およびコレステリック液晶層 3 に光が入射されると、入射光の一部がらせんによる周期構造に起因して選択的に反射されるようになっている。

#### 【0020】

さらに、コレステリック液晶層 2, 3 は、コレステリック液晶層 2 の欠陥層 4 側の表面におけるコレステリック液晶のダイレクタと、コレステリック液晶層 3 の欠陥層 4 側の表面におけるコレステリック液晶のダイレクタとが互いに平行となるように配置されている。このようにすることで、欠陥層 4 が、連続するらせん構造中における不連続層として機能し、コレステリック液晶の選択反射波長帯域内においてレーザ発振を起こさせることが可能となる。また、ネマチック液晶 6 がネマチック液晶相状態を呈しているときに、ネマチック液晶 6 のダイレクタをコレステリック液晶層 2 またはコレステリック液晶層 3 の表面に対して平行に維持することも可能となる。

#### 【0021】

(ネマチック液晶)

ネマチック液晶 6 は、ネマチック液晶相状態を呈することが可能なものであれば特に制限されず、高分子液晶又は低分子液晶のいずれであっても構わない。高分子液晶としては、各種の主鎖型高分子液晶物質、側鎖型高分子液晶物質、またはこれらの混合物を用いることができる。

#### 【0022】

主鎖型高分子液晶物質としては、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリカーボネート系、ポリイミド系、ポリウレタン系、ポリベンズイミダゾール系、ポリベンズオキサゾール系、ポリベンズチアゾール系、ポリアゾメチン系、ポリエステルアミド系、ポリエステルカーボネート系、ポリエステルイミド系等の高分子液晶物質、またはこれらの混合物等が挙げられる。

#### 【0023】

また、側鎖型高分子液晶物質としては、ポリアクリレート系、ポリメタクリレート系、ポリビニル系、ポリシロキサン系、ポリエーテル系、ポリマロネート系、ポリエステル系等の直鎖状または環状構造の骨格鎖を有する物質に側鎖としてメソゲン基が結合した高分子液晶物質、またはこれらの混合物が挙げられる。

#### 【0024】

また低分子液晶としては、例えば飽和ベンゼンカルボン酸誘導体類、不飽和ベンゼンカルボン酸誘導体類、ビフェニルカルボン酸誘導体類、芳香族オキシカルボン酸誘導体類、シッフ塩基誘導体類、ビスアゾメチン化合物誘導体類、アゾ化合物誘導体類、アゾキシ化合物誘導体類、シクロヘキサノエステル化合物誘導体類、ステロール化合物誘導体類などの末端に反応性官能基を導入した液晶性を示す化合物や、前記化合物誘導体類のなかで液晶性を示す化合物に架橋性化合物を添加した組成物が用いられる。

#### 【0025】

(色素)

色素5は、光励起により蛍光を発することが可能で、遷移モーメントの異方性を有するものであれば特に制限されず、有機系色素または無機系色素のいずれであっても構わない。有機系色素としては、例えば、スチリル (Styryl)、キサナンテン (Xanthene)、オキサジン (Oxazine)、クマリン (Coumarine)、スチルベン (Stilben) 誘導体、オキサゾール (Oxazole) 誘導体、オキサジアゾール (Oxadiazole) 誘導体、p-オリゴフェニレン (Oligophenylene) 誘導体のほか、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティ (Journal of Chemical Society)、2002年、第124号、p. 9670に記載の化学構造式 ( $R = EtH$ 、 $R' = t-Bu$ の場合) で表されるものなどが挙げられる。無機系色素としては、例えば硫化亜鉛、珪酸亜鉛、硫化亜鉛カドミウム、硫化カルシウム、硫化ストロンチウム、タングステン酸カルシウム、カナリーガラス、シアン化白金、アルカリ土類金属の硫化物、希土類化合物などが挙げられる。上記色素のうち有機系色素が特に好ましい。この場合、色素を溶媒に溶解することが可能で、特に液晶に溶解することで遷移モーメントを一定の方向に配向させ、特定方向からの入射光に対する吸収効率を高め、高効率の蛍光発光が得られるという利点がある。

#### 【0026】

(コレステリック液晶)

コレステリック液晶層2, 3を構成するコレステリック液晶は、色素5から発せられる蛍光の発光帯と少なくとも一部の波長領域において重なり合う選択反射波長帯域を有するものであり、且つコレステリック配向を固定化できる液晶物質から少なくとも構成される。

#### 【0027】

上記液晶物質としては、高分子液晶物質と低分子液晶物質があり、高分子液晶物質としては、各種の主鎖型高分子液晶物質、側鎖型高分子液晶物質、またはこれらの混合物を用いることができる。

#### 【0028】

主鎖型高分子液晶物質としては、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリカーボネート系、ポリイミド系、ポリウレタン系、ポリベンズイミダゾール系、ポリベンズオキサゾール系、ポリベンズチアゾール系、ポリアゾメチン系、ポリエステルアミド系、ポリエステルカーボネート系、ポリエステルイミド系等の高分子液晶物質、またはこれらの混合物等が挙げられる。

#### 【0029】

また、側鎖型高分子液晶物質としては、ポリアクリレート系、ポリメタクリレート系、ポリビニル系、ポリシロキサン系、ポリエーテル系、ポリマロネート系、ポリエステル系等の直鎖状または環状構造の骨格鎖を有する物質に側鎖としてメソゲン基が結合した高分子液晶物質、またはこれらの混合物が挙げられる。

#### 【0030】

これらのなかでも合成や配向の容易さなどから、主鎖型高分子液晶物質が好ましく、その中でもポリエステル系が特に好ましい。

#### 【0031】

ポリマーの構成単位としては、例えば芳香族あるいは脂肪族ジオール単位、芳香族あるいは脂肪族ジカルボン酸単位、芳香族あるいは脂肪族ヒドロキシカルボン酸単位を好適な例として挙げられる。

#### 【0032】

また低分子液晶物質としては、飽和ベンゼンカルボン酸誘導体類、不飽和ベンゼンカルボン酸誘導体類、ピフェニルカルボン酸誘導体類、芳香族オキシカルボン酸誘導体類、シッフ塩基誘導体類、ビスアゾメチン化合物誘導体類、アゾ化合物誘導体類、アゾキシ化合物誘導体類、シクロヘキサンエステル化合物誘導体類、ステロール化合物誘導体類などの末端に反応性官能基を導入した液晶性を示す化合物や、前記化合物誘導体類のなかで液晶性を示す化合物に架橋性化合物を添加した組成物などが挙げられる。

#### 【0033】



コレステリック液晶層2、3を形成する方法としては、公知の方法を用いることができる。コレステリック液晶層2、3は、透明基板上に配向膜を形成し、配向膜にラビング処理を施した後、前記コレステリック液晶を必須成分とする液晶材料を塗布し、熱処理することによって得ることができる。

#### 【0034】

(配向基板)

配向基板7、8は、色素5の励起光及び蛍光に対して透明であり且つコレステリック液晶層2、3を支持することが可能なものであれば特に制限されず、配向基板7、8としては、例えばポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレート、トリアセチルセルロース、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等のフィルム、又はこれらのフィルムの一軸延伸フィルム等が例示できる。これらのフィルムはその製造方法によっては改めて配向能を発現させるための処理を行わなくともコレステリック液晶層2、3に使用されるコレステリック液晶に対して十分な配向能を示すものもあるが、配向能が不十分、または配向能を示さない等の場合には、必要によりこれらのフィルムを適度な加熱下に延伸したり、フィルム面をレーヨン布等で一方向に擦るいわゆるラビング処理を行ったり、フィルム上にポリイミド、ポリビニルアルコール、シランカップリング剤等の公知の配向剤からなる配向膜を設けてラビング処理を行ったり、酸化珪素等の斜方蒸着処理を行ったり、あるいはこれらの処理を適宜組み合わせるなどして配向能を発現させたフィルムを用いても良い。また表面に規則的な微細溝を設けた各種ガラス板等も配向基板7、8として使用することができる。

#### 【0035】

配向基板7、8としては、好ましくは、透明基板9、10上に、ラビング処理したポリイミドフィルム11、12を形成したものが用いられる。

#### 【0036】

(レーザ発振素子の製造方法)

上記レーザ発振素子1は、以下のようにして製造することができる。

#### 【0037】

まず透明な配向基板7、8を用意する。配向基板7、8としては、例えばラビング処理した配向膜が形成されたガラス基板が用いられる。

#### 【0038】

次に、コレステリック液晶層2、3を構成するコレステリック液晶を溶媒と混合して所定濃度の液晶溶液を調製し、この液晶溶液を配向基板7、8の配向膜上に塗布する。これにより、コレステリック液晶が配向する。このとき、必要なら熱処理などによりコレステリック液晶の配向を形成する。熱処理は液晶相発現温度範囲に加熱することにより、該液晶物質が本来有する自己配向能により液晶を配向させるものである。熱処理の条件としては、用いる液晶物質の液晶相挙動温度（転移温度）により最適条件や限界値が異なるため一概には言えないが、通常10～300℃、好ましくは30～250℃の範囲である。あまり低温では、液晶の配向が十分に進行しないおそれがあり、また高温では、液晶物質が分解したり配向基板に悪影響を与えるおそれがある。また、熱処理時間については、通常3秒～60分、好ましくは10秒～30分の範囲である。3秒よりも短い熱処理時間では、液晶の配向が十分に完成しないおそれがあり、また60分を超える熱処理時間では、生産性が極端に悪くなるため、どちらの場合も好ましくない。

#### 【0039】

上記液晶溶液を構成する溶媒は、用いるコレステリック液晶の種類により異なるが、通常トルエン、キシレン、ブチルベンゼン、テトラヒドロナフタレン、デカヒドロナフタレン等の炭化水素系、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系、酢

酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のエステル系、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系、ジクロロメタン、四塩化炭素、テトラクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系、ブチルアルコール、トリエチレングリコール、ジアセトンアルコール、ヘキシレングリコール等のアルコール系等が挙げられる。これらの溶媒は必要により適宜混合して使用してもよい。また、溶液の濃度は用いられるコレステリック液晶の分子量や溶解性、さらに最終的に目的とするコレステリック液晶層2, 3の厚み等により異なるため一概には決定できないが、通常は1~60重量%、好ましくは3~40重量%である。

#### 【0040】

また上記液晶溶液には、塗布を容易にするために界面活性剤を加えても良く、この界面活性剤としては、例えばイミダゾリン、第四級アンモニウム塩、アルキルアミノオキサイド、ポリアミン誘導体等の陽イオン系界面活性剤、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン縮合物、第一級あるいは第二級アルコールエトキシレート、アルキルフェノールエトキシレート、ポリエチレングリコール及びそのエステル、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウリル硫酸アミン類、アルキル置換芳香族スルホン酸塩、アルキルリン酸塩、脂肪族あるいは芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物等の陰イオン系界面活性剤、ラウリルアミドプロピルベタイン、ラウリルアミノ酢酸ベタイン等の両性系界面活性剤、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンアルキルアミン等の非イオン系界面活性剤、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル基・親水性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル・親油性基含有オリゴマーパーフルオロアルキル基含有ウレタン等のフッ素系界面活性剤などが挙げられる。

#### 【0041】

界面活性剤の添加量は、界面活性剤の種類や溶剤、あるいは塗布する配向基板7, 8の配向膜にもよるが、通常、コレステリック液晶の重量に対する比率にして10ppm~10%、好ましくは50ppm~5%、さらに好ましくは0.01%~1%の範囲である。

#### 【0042】

また上記液晶溶液には、コレステリック液晶層2, 3の耐熱性等を向上させるために、コレステリック液晶相の発現を妨げない程度のビスアジド化合物やグリシジルメタクリレート等の架橋剤等を添加し、後の工程で架橋することもできる。またアクリロイル基、ビニル基あるいはエポキシ基等の官能基を導入したビフェニル誘導体、フェニルベンゾエート誘導体、スチルベン誘導体などを基本骨格とした重合性官能基を予め液晶物質に導入しておきコレステリック相を発現させ架橋させてもよい。

#### 【0043】

塗布方法については、塗膜の均一性が確保される方法であれば、特に限定されることはなく公知の方法を採用することができる。例えば、ロールコート法、ダイコート法、ディップコート法、カーテンコート法、スピンコート法などを挙げることができる。塗布の後に、ヒーターや温風吹きつけなどの方法による溶媒除去（乾燥）工程を入れても良い。塗布された膜の乾燥状態における膜厚は、通常0.3~20 $\mu$ m、好ましくは0.5~10 $\mu$ m、さらに好ましくは0.7~3 $\mu$ mである。この範囲外では、得られるコレステリック液晶層2, 3の光学性能が不足したり、コレステリック液晶の配向が不十分になるなどして好ましくない。

#### 【0044】

コレステリック液晶の配向を形成させた後は、配向の固定化を行う。この場合、コレステリック液晶の配向が熱処理などにより完成したのち、そのままの状態に配向基板7, 8上のコレステリック液晶を、使用した液晶に適した手段を用いて固定化する。このような手段としては、例えば急冷によるガラス固定化、熱、紫外線、電子線などのエネルギー照

射による架橋化などが挙げられる。

#### 【0045】

次に、コレステリック液晶層 2, 3 が互いに内側を向くように、配向基板 7, 8 同士をスペーサ（図示せず）を介して接続する。このとき、コレステリック液晶層 2 の内側表面におけるコレステリック液晶のダイレクタと、コレステリック液晶層 3 の内側表面におけるコレステリック液晶のダイレクタとが平行になるように配向基板 7, 8 同士を接続する。

#### 【0046】

そして、ネマチック液晶 6 と色素 5 とを溶媒中に混合した溶液を調製し、この溶液を毛細管現象を利用して上記配向基板 7, 8 間のスペースに封入した後、この溶液を加熱して溶媒を除去する。これによりコレステリック液晶層 2, 3 間に欠陥層 4 が得られる。このとき、コレステリック液晶層 2 の内側表面におけるコレステリック液晶のダイレクタと、コレステリック液晶層 3 の内側表面におけるコレステリック液晶のダイレクタとが平行になるため、ネマチック液晶 6 は、ネマチック液晶相状態を呈したときに、そのダイレクタが配向基板 7, 8 の表面に平行な方向に配向するようになる。以上のようにしてレーザー発振素子 1 が得られる。

#### 【0047】

なお、上記製造方法では、コレステリック液晶層 2, 3 同士を、スペーサを介して接続し、溶液を封入した後、溶媒を除去することにより、ネマチック液晶 6 を配向させてコレステリック液晶層 2, 3 間に欠陥層 4 を形成しているが、色素 5 およびネマチック液晶 6 の配向が固定化されており欠陥層 4 がもともと作製されている場合、すなわち欠陥層 4 が高分子フィルムからなる場合には、コレステリック液晶層 2、欠陥層 4 およびコレステリック液晶層を、接着剤などを用いて相互に積層すればよい。

#### 【0048】

（レーザー発振素子の作用）

次に、上記レーザー発振素子 1 の作用について説明する。

#### 【0049】

レーザー発振素子 1 においてレーザー発振を起こさせるためには、色素 5 の励起光として、コレステリック液晶層 2, 3 における選択反射波長帯域より短波長の光が用いられる。

#### 【0050】

レーザー発振素子 1 においてレーザー発振を起こさせる場合、まず上記励起光を例えばコレステリック液晶層 2 に入射する。すると、励起光は、コレステリック液晶層 2 を透過して欠陥層 4 に入射され、色素 5 を励起して蛍光発光を起こさせ、レーザー発振を起こすことが可能となる。このとき、レーザー発振素子 1 は、レーザー発振を高効率で起こすことが可能となる。言い換えると、レーザー発振素子 1 は、その厚さが小さくても、十分に高強度のレーザー光を発振することが可能となる。

#### 【0051】

ここで、レーザー発振が高効率で起こるのは、欠陥層 4 で、色素の遷移モーメントがコレステリック液晶層 2, 3 の表面に対し平行に配向していることにより、色素 5 の吸収効率および蛍光の取出し効率が十分に高くなるためではないかと考えられる。

#### 【0052】

また、レーザー発振素子 1 によれば、連続レーザー発振を起こすことも可能となる。

#### 【0053】

なお、上記実施形態では、コレステリック液晶層 2, 3 のコレステリック液晶のらせんの巻き方向が左とされているが、コレステリック液晶層 2, 3 のコレステリック液晶のらせんの巻き方向が同一であれば、右であってもよい。

#### 【実施例】

#### 【0054】

次に、実施例を用いて、本発明の内容をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

## 【0055】

## (実施例1)

まず芳香族ポリエステルからなる高分子アキラルネマチック液晶と、芳香族ポリエステルからなる高分子キラルネマチック液晶との液晶混合物(新日本石油(株)製LCフィルム)を用い、これをクロロホルム中に溶解して高分子コレステリック液晶溶液を得た。ここで、液晶混合物中の高分子キラルネマチック液晶の混合比は93wt%とし、高分子コレステリック液晶溶液中の混合物の濃度は10wt%とした。

## 【0056】

この高分子コレステリック液晶溶液を、一方向にラビング処理したポリイミド配向膜(JSR(株)製1254)を持つガラス基板上にスピんキャストした後、コレステリック液晶溶液に対し180℃に加熱して2分間硬化処理した。こうして、ガラス基板上に、良好に配向した厚さ約1.8 $\mu$ mの高分子コレステリック液晶(PCLC)フィルムを得た。このとき、PCLCフィルムのらせん軸はガラス基板表面に垂直であった。

## 【0057】

次に、2つのPCLCフィルムを、表面におけるコレステリック液晶のダイレクタが相互に平行になるように且つPCLCフィルムが内側に配置されるように、ポリエチレンテレフタレート(PET)からなる厚さ12.5 $\mu$ mのスペーサを介して接続した。

## 【0058】

一方、市販のネマチック液晶(NLC)の低分子混合物(Merck社製ZLI2293)と蛍光性高分子色素(ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティ(Journal of Chemical Society)、2002年、第124号、p.9670に記載の化学構造式( $R = EtH$ 、 $R' = t-Bu$ の場合)において分子量が8100で、重量平均分子量 $M_w$ /数平均分子量 $M_n$ が2であるもの)との混合物をクロロホルム中に混合することで、色素ドープNLC溶液を調製した。このとき、NLC中の高分子色素の濃度は2wt%となるようにした。

## 【0059】

その後、色素ドープNLC溶液を、毛細管現象を利用してPCLCフィルム間のスペースに導入し、70℃でクロロホルムを蒸発させ、欠陥層を形成した。こうして厚さ16.1 $\mu$ mのレーザ発振素子を得た。

## 【0060】

## (実施例2)

液晶混合物中のキラルネマチック混合比を92wt%とし、欠陥層の厚さのみを6 $\mu$ mに変化させることによりレーザ発振素子の厚さを9.6 $\mu$ mとした以外は実施例1と同様にしてレーザ発振素子を得た。

## 【0061】

## (実施例3)

液晶混合物中のキラルネマチック混合比を87wt%とし、欠陥層の厚さのみを2 $\mu$ mに変化させることによりレーザ発振素子の厚さを5.6 $\mu$ mとした以外は実施例1と同様にしてレーザ発振素子を得た。

## 【0062】

## (実施例4)

レーザ発振素子の厚さを2 $\mu$ mとした以外は実施例1と同様にしてレーザ発振素子を得た。

## 【0063】

## (比較例1)

2つのPSLCフィルムのうちの1つのPCLCフィルム、および欠陥層を除いた以外は実施例1と同様にしてレーザ発振素子を得た。

## 【0064】

(蛍光スペクトル、反射スペクトル及びレーザ発振の測定)

実施例1～3で得られたレーザ発振素子について、蛍光スペクトル、反射スペクトル及

びレーザ発振の測定を行った。結果を図2(a)～(c)に示す。なお、図2(a)～(c)において、破線が蛍光スペクトル、一点鎖線が反射スペクトル、実線がレーザ発振に対応する。

#### 【0065】

蛍光スペクトル及びレーザ発振の測定においては特に、励起光として、オプティカルパラメトリック発振器(Optical Parametric Oscillator: OPO)から出射される435nmパルスレーザビームを使用した。なお、OPOの励起には、Nd:YAGレーザから出射される第三高調波を使用した。

#### 【0066】

また励起光は、レーザ発振素子のガラス基板表面に対して斜め(約30°)に入射した。レーザ発振素子からの発光は、ガラス基板の正面、すなわちガラス基板の表面に対する法線上に配置されたレンズによって、マルチチャンネルスペクトロメータ(オーシャン光学社製USB2000)で検出した。

#### 【0067】

反射スペクトルは、マイクロスコプスペクトロメータ(ORC製TFM-120AF T-PC)により測定した。

#### 【0068】

図2(a)～(c)に示す結果より、PCLCフィルム間の欠陥層において、色素の遷移モーメントがPCLCフィルムの表面に対して平行に配向されている場合には、レーザ発振素子の厚さが十分小さいにもかかわらず、高強度のレーザ発振が確認された。

#### 【0069】

なお、実施例1のレーザ発振素子では、図2(a)に示すように、反射スペクトルが蛍光スペクトルと重なり合っており、レーザ発振波長(発光ピーク波長)が508nmであり、FWHM(full width of Half Maximum)は約3nmであった。また実施例2のレーザ発振素子では、図2(b)に示すように、反射スペクトルが蛍光スペクトルからわずかにずれており、2つのレーザ発振波長のうち欠陥層によるレーザ発振波長(長波長側の波長)が523nmであり、FWHMは15nm以下であった。さらに実施例3のレーザ発振素子では、図2(c)に示すように、反射スペクトルが蛍光スペクトルからずれており、レーザ発振波長が520nmであり、FWHMは2.5nmであった。ただし、実施例3のレーザ発振素子では、発光ピークの裾部分がブロードなものになっていた。

#### 【0070】

なお、比較例1で得られたレーザ発振素子について、実施例1と同様にして反射スペクトルの測定を行い、実施例2のレーザ発振素子についての反射スペクトルの結果と比較した。結果を図3に示す。なお、図3において、実線が実施例2、一点鎖線が比較例2に対応する。

#### 【0071】

図3に示す結果より、実施例2のレーザ発振素子の反射率が比較例1のレーザ発振素子の反射率よりも十分に大きくなっており、しかも、実施例2に係る反射スペクトルにおいては、ある波長において、反射率が50%を大きく超えていることが分かる。

#### 【0072】

反射スペクトルにおいて、反射率の高い部分は一般に、コレステリック液晶による選択反射が寄与する。選択反射は、入射光の50%の円偏光を反射し、残りの50%の円偏光を透過させるものである。このため、反射率が50%を超えるということは、実施例2のレーザ発振素子においては反射光強度を強める構造的要因があるということになる。

#### 【0073】

そこで、実施例2のレーザ発振素子において反射光強度を強める構造的要因を調べるために、以下の3種類のレーザ発振素子の反射スペクトルについて、サイバネットシステム株式会社製MATLAB 6.1を用いてシミュレーション実験を行った。

(1) 単一コレステリック液晶フィルムのみからなるレーザ発振素子

(2) 2つのコレステリック液晶フィルム間に等方性の欠陥層を設けたレーザ発振素子(

- 3) 2つのコレステリック液晶フィルム間に異方性の欠陥層を設けたレーザ発振素子  
ここで、シミュレーション条件は以下のように設定した。

【0074】

(i) コレステリック液晶フィルム

$n_e = 1.63$ 、 $n_o = 1.5$

厚さ =  $1.35 \mu\text{m}$

らせんピッチ =  $510 \text{ nm}$

(ii) 異方性欠陥層

$n_e = 1.66$ 、 $n_o = 1.5$

厚さ =  $1.2 \mu\text{m}$

(iii) 等方性欠陥層

$n_e = 1.56$ 、 $n_o = 1.56$

厚さ =  $1.2 \mu\text{m}$

シミュレーション実験の結果を図4に示す。なお、図4において、実線が(3)に、一点鎖線が(2)に、二点鎖線が(1)に対応する。

【0075】

図4の結果より、選択反射帯域における反射率は、(3)のレーザ発振素子が、(1)、(2)のレーザ発振素子よりも特に大きくなっていることが分かる。これより、欠陥層を異方性媒質で構成したことが、反射率の向上に寄与しているものと考えられる。

【0076】

以上の実施例1～3の結果より、本発明のレーザ発振素子によれば、レーザ発振が高い効率で起こることが分かった。

【0077】

また、先鋭化された発光ピークを出射するレーザ発振を起こさせるためには、反射スペクトル(選択反射波長帯域)と蛍光スペクトル(蛍光発光帯)との重なり合いが重要であることが分かった。

【0078】

次に、実施例4で得られたレーザ発振素子について、レーザー発振に必要な入射エネルギーの最小値(閾値)を調べる目的で、励起光源をHe-Cd(ヘリウム・カドミウム)レーザから出射される $442 \text{ nm}$ の連続光に変えた。

【0079】

He-Cdレーザの出射口直後に回転型ニュートラルデンシティフィルタを設置し、レーザ発振素子への入射エネルギー(光量)を連続的に調整できるようにした。

【0080】

上記ニュートラルデンシティフィルタを透過した励起光は、レーザ発振素子のガラス基板表面に対して斜め(約 $30^\circ$ )に入射した。レーザ発振素子からの発光は、ガラス基板の正面、すなわちガラス基板の表面に対する法線上に配置されたレンズによって、マルチチャンネルスペクトロメータ(オーシャン光学社製USB2000)で検出した。

【0081】

図5に、入射エネルギーに対する出射光スペクトルを、図6に、入射エネルギーとレーザ発振素子からの発光の最大ピークの光強度の関係を示す。なお、図6中に示される小さいグラフは、入射エネルギーが低い領域における発光の最大ピーク強度の変化を示すグラフであり、スケールを拡大して示したものである。横軸の単位は $\text{W}/\text{cm}^2$ であり、縦軸の単位は任意単位である。

【0082】

図6より、入射エネルギーと出射光がほぼ線形の関係にあり、特に入射エネルギーが $0.1 \text{ W}/\text{cm}^2$ 未満の低エネルギー領域においても出射光にレーザ発振固有のピークが認められることから、実質的に入射エネルギーの閾値が無い、連続レーザ発振が生じていることを確認できた。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0083】

【図1】本発明に係るレーザ発振素子の一実施形態を概略的に示す断面図である。

【図2】実施例1～3のレーザ発振素子に係る蛍光スペクトル、反射スペクトル及びレーザ発振の測定結果を示すグラフである。

【図3】実施例2および比較例1に係るレーザ発振素子の反射スペクトルを示すグラフである。

【図4】3種類の構造のレーザ発振素子の反射スペクトルのシミュレーション結果を示すグラフである。

【図5】実施例4に係るレーザ発振素子についての入射エネルギーに対する出射光スペクトルを示すグラフである。

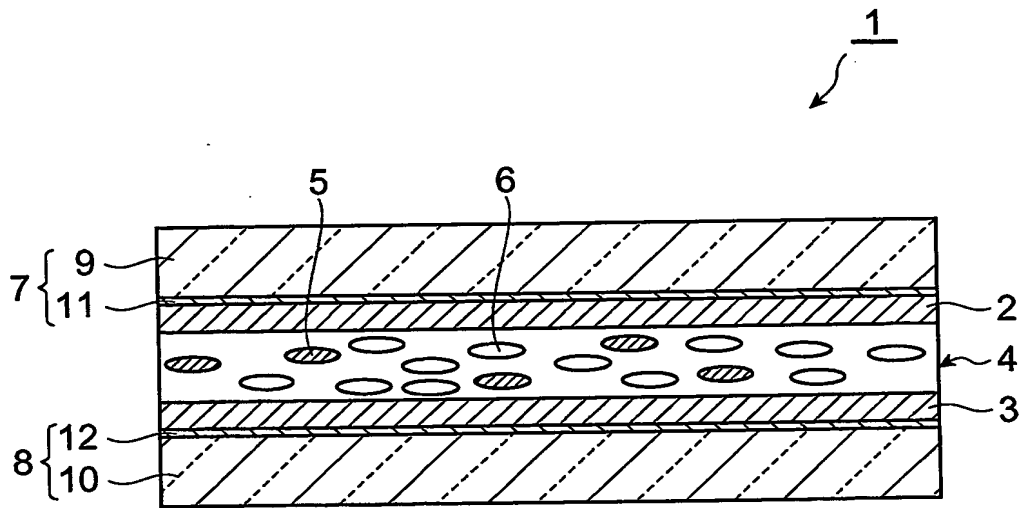
【図6】実施例4に係るレーザ発振素子についての入射光と出射光ピーク強度の関係を示すグラフである。

## 【符号の説明】

## 【0084】

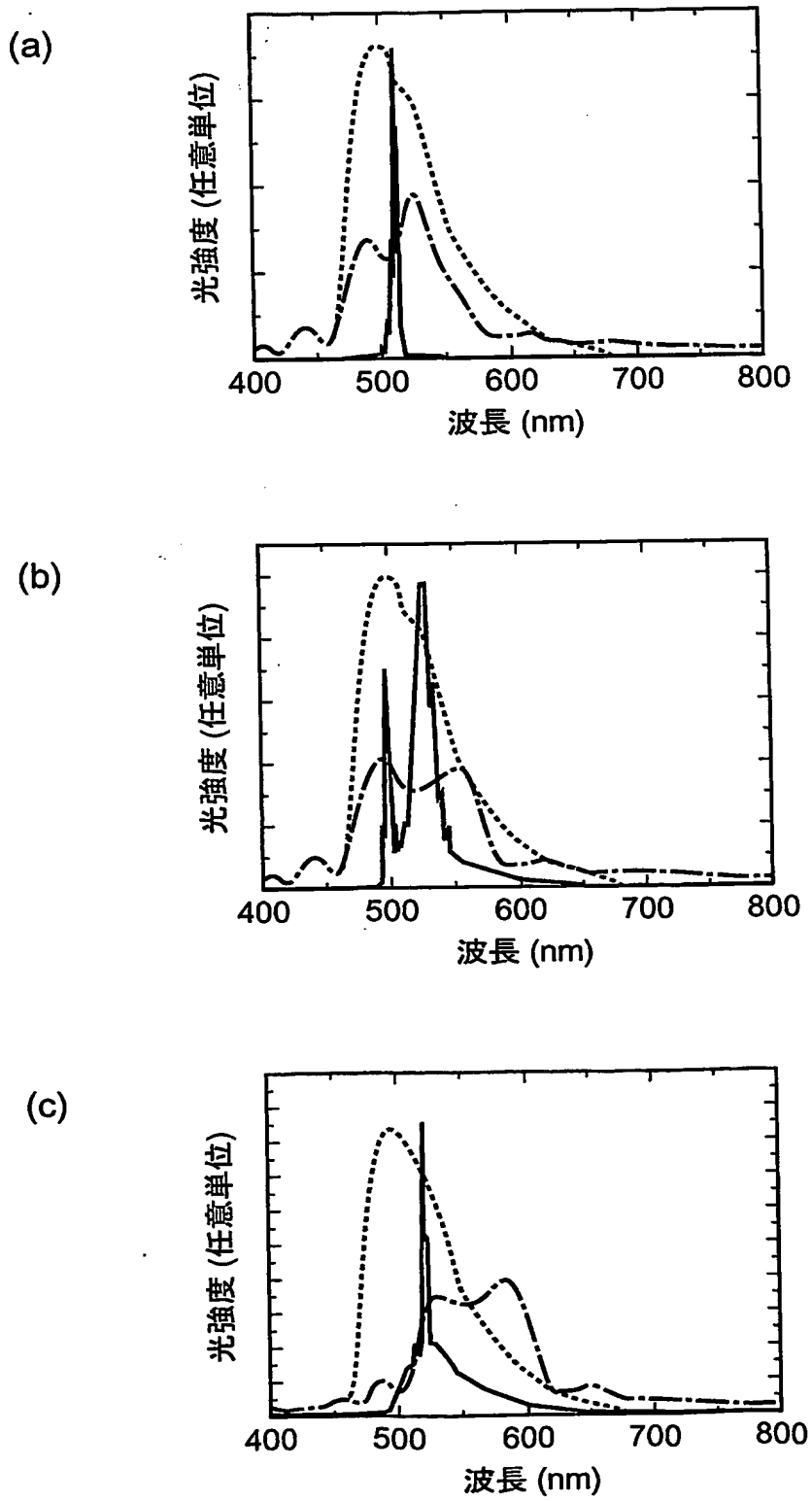
1…レーザ発振素子、2…コレステリック液晶層（第1コレステリック液晶層）、3…コレステリック液晶層（第2コレステリック液晶層）、4…欠陥層、5…色素、6…ネマチック液晶。

【書類名】 図面  
【図 1】

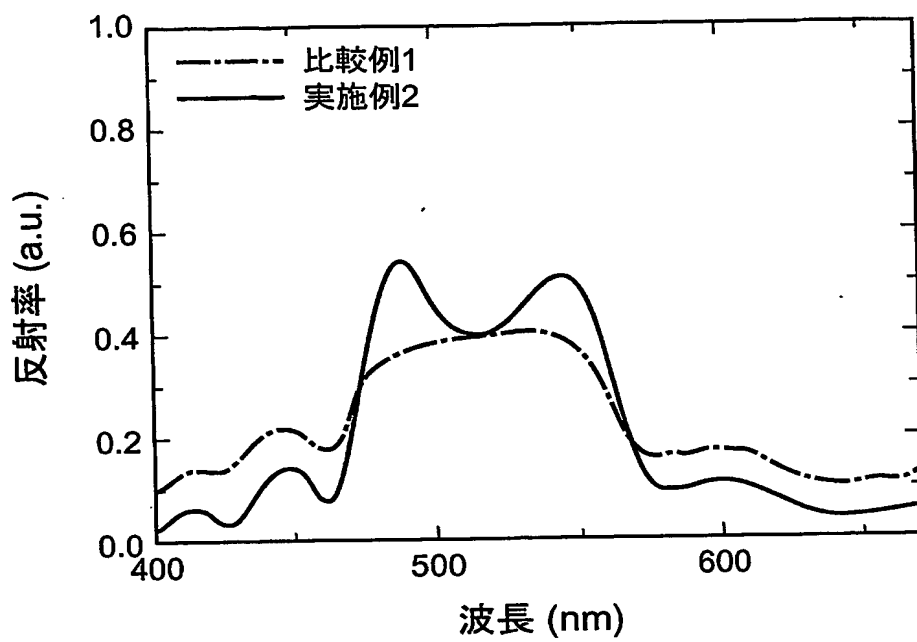




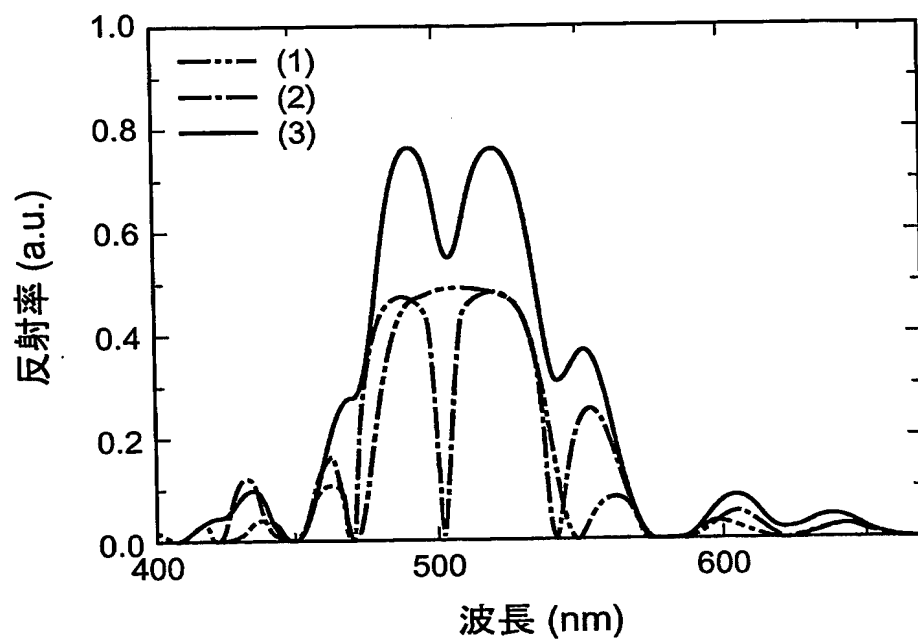
【図 2】



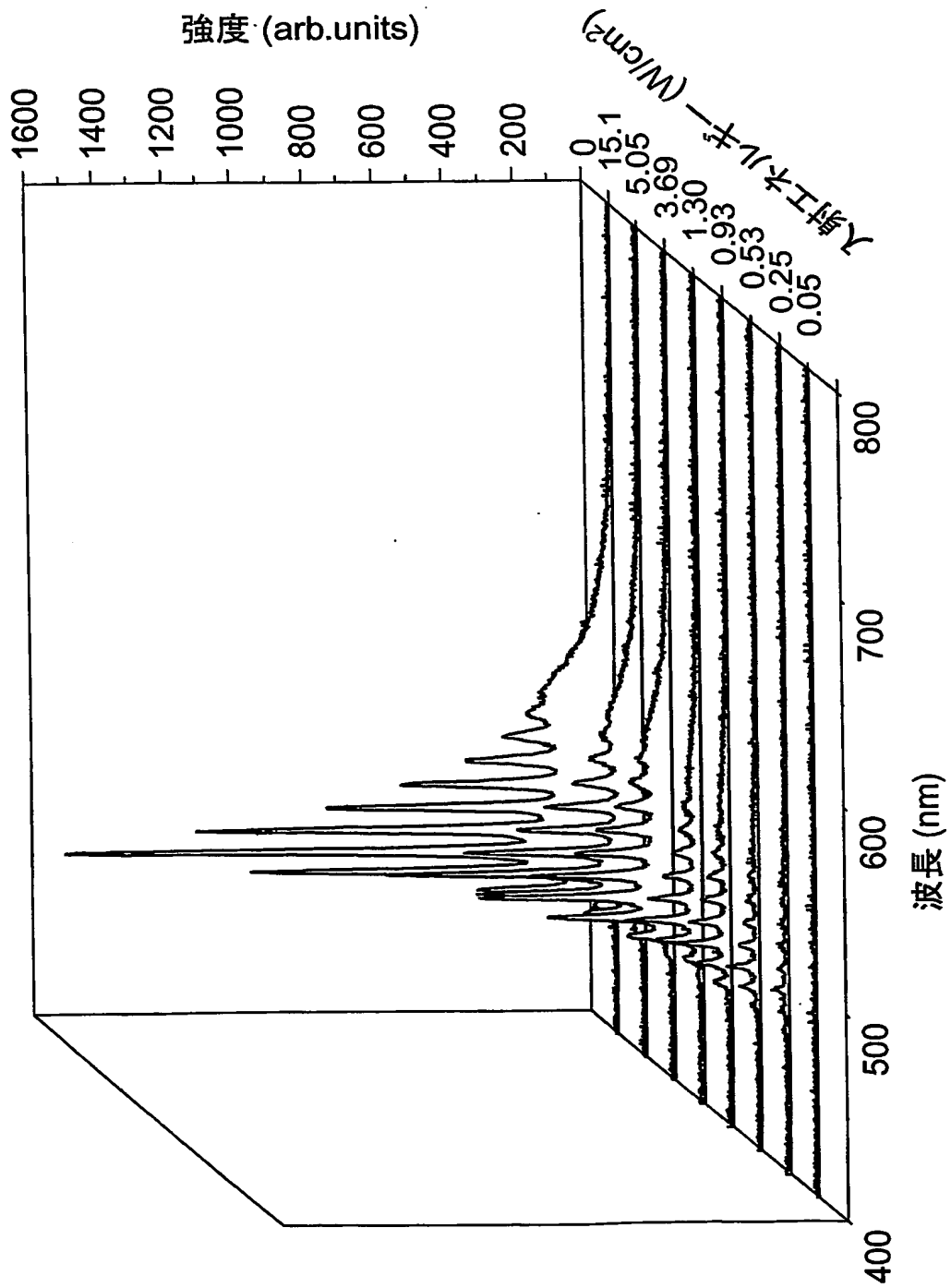
【図3】



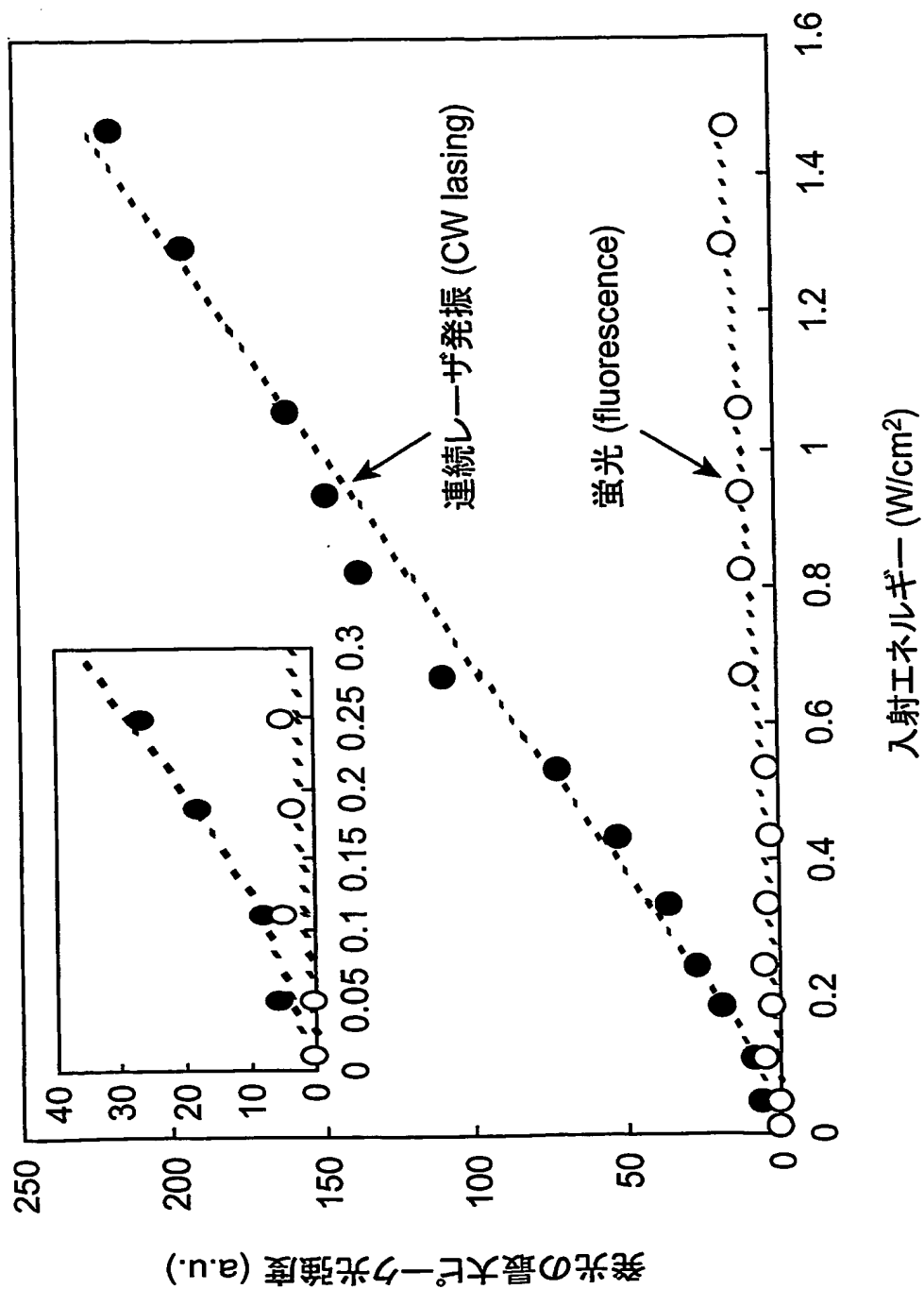
【図 4】



【図 5】



【図 6】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 レーザ発振を高効率で起こさせることができるレーザ発振素子を提供すること。

【解決手段】 本発明のレーザ発振素子 1 は、コレステリック液晶を含むコレステリック液晶層 2、コレステリック液晶層 2 に対向配置され、コレステリック液晶を含むコレステリック液晶層 3、コレステリック液晶層 2, 3 間に設けられ、光励起により蛍光を発する色素 5 を含む欠陥層 4 を備えており、コレステリック液晶における選択反射波長帯域と色素 5 から発せられる蛍光の発光帯とが少なくとも一部の波長領域において重なり合っており、コレステリック液晶層 2, 3 に含まれるコレステリック液晶のらせんの巻き方向が同一となっており、色素 5 の遷移モーメントがコレステリック液晶層 2, 3 の表面に対して平行に配向している。レーザ発振素子 1 によれば、レーザ発振を高効率で起こさせることが可能となる。また、連続レーザ発振を起こすことも可能となる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 0 5 9 2 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 4 4 4 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 6 月 2 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区西新橋 1 丁目 3 番 1 2 号

氏 名

新日本石油株式会社